

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2003-306576

(P2003-306576A)

(43)公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 J 11/26  
C 0 8 L 83/04  
// C 0 8 L 19:00

識別記号  
Z A B

F I  
C 0 8 J 11/26  
C 0 8 L 83/04  
19:00

テーマコード<sup>\*</sup>(参考)  
4 F 3 0 1  
4 J 0 0 2

(21)出願番号 特願2002-114148(P2002-114148)

(22)出願日 平成14年4月17日 (2002.4.17)

(71)出願人 000004385  
NOK株式会社  
東京都港区芝大門1丁目12番15号  
(72)発明者 東良 敏弘  
神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ  
オ一ケ一株式会社内  
(74)代理人 100066005  
弁理士 吉田 傑夫 (外1名)  
Fターム(参考) 4F301 AA05 CA09 CA23 CA34 CA41  
CA53 CA61 CA68 CA72  
4J002 CP02W CP02X EK006 FD146

(54)【発明の名称】シリコーンスクラップゴムの再生方法

(57)【要約】

【課題】簡便な処理方法で架橋シリコーンゴムのスクラップゴムのバーオキサイド架橋点などを切断、可塑化することができ、しかも未架橋新ゴムと混合してリサイクル可能なシリコーンスクラップゴムの再生方法を提供する。

【解決手段】架橋シリコーンゴムのスクラップゴムを、スクラップゴム100重量部当り5~100重量部のギ酸の存在下に100~200°Cで加熱処理し、好ましくはその後ロール温度0~80°Cの金属ロール間を通過させ、そのせん断力により可塑化させてシリコーンスクラップゴムを再生させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】架橋シリコーンゴムのスクラップゴムを、スクラップゴム100重量部当り5~100重量部のギ酸の存在下に100~200°Cで加熱処理することを特徴とするシリコーンスクラップゴムの再生方法。

【請求項2】加熱処理が密閉容器内で行われる請求項1記載のシリコーンスクラップゴムの再生方法。

【請求項3】加熱処理した後、ロール温度0~80°Cの金属ロール間を通過させ、そのせん断力により可塑化させる請求項1または2記載のシリコーンスクラップゴムの再生方法。

【請求項4】ロール間隙0.01~2mmの金属ロール間を通過させる請求項3記載のシリコーンスクラップゴムの再生方法。

【請求項5】請求項1または3の方法で再生されたシリコーンスクラップゴムを未架橋シリコーンゴムに混合したゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーンスクラップゴムの再生方法に関する。更に詳しくは、未架橋新ゴムと混合してリサイクル可能なシリコーンスクラップゴムの再生方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、加硫ゴムを可塑化し、再生するためには、しゃく解剖(分子を切断するように作用する化学的軟化剤)、オイル等の再生処理剤を用い、高温、高圧等の条件下で処理を行っている。そのため、得られた再生ゴムを未加硫新ゴム(バージングム)に混合すると、そこにはしゃく解剖やオイル等が含まれるため、元のゴム材料とは異ったものとなる。

【0003】また、加硫ゴムを可塑化、再生する対象は、廃タイヤのようなイオウ加硫されたゴムのイオウ加硫結合を切断するものに限られ、シリコーンゴム等の有機過酸化物による架橋構造の切断には効果がない。こうした再生処理剤を用いずにメカニカル法(機械法)を採用し、金属ロール間を通してこれ迄一般的に行われているが、架橋シリコーンゴムの場合にはせん断力を加えても粉碎は容易であるが、可塑化は進まないのが実情である。

【0004】更に、特開昭59-179537号公報には、架橋シリコーンゴムのスクラップゴムを密閉容器中に封入し、加熱処理して解重合させるシリコーンスクラップゴムの再生法が記載されているが、このような処理方法では十分な可塑化効果が得られない。また、特開2000-327832号公報、同2001-81232号公報には、架橋シリコーンゴムのスクラップゴムをアルコール中またはアルコール水溶液中でアルコールの超臨界状態下で接触させる方法が記載されているが、アルコールの臨界温度である200°C以上の温度に上げる必要があるため、多大な設備投資

を必要とし、危険を伴う作業となる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡便な処理方法で架橋シリコーンゴムのスクラップゴムのパーオキサイド架橋点などを切断、可塑化することができ、しかも未架橋新ゴムと混合してリサイクル可能なシリコーンスクラップゴムの再生方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、架橋シリコーンゴムのスクラップゴムを、スクラップゴム100重量部当り5~100重量部のギ酸の存在下に100~200°Cで加熱処理し、好ましくはその後ロール温度0~80°Cの金属ロール間を通過させ、そのせん断力により可塑化させるシリコーンスクラップゴムの再生方法によって達成される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】架橋シリコーンゴムとしては、ジメチルシロキサン、メチルビニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等の単独重合または共重合ゴム、フロロシリコーンゴムや充填剤、潤滑剤、各種機能付与剤などを添加した市販されているミラブル型、液状シリコーンゴムコンパウンド等を、有機過酸化物、脂肪酸アゾ化合物、放射線等により架橋したものであり、そのスクラップゴムとしては架橋成形した際のバリ、屑、不良成形品等が挙げられる。

【0008】このような架橋シリコーンゴムのスクラップゴムのギ酸処理は、一般にはギ酸(沸点100.8°C)を水で希釈し、その濃度を約5~50重量%程度としたギ酸水溶液を、ギ酸としてスクラップゴム100重量部当り約5~10重量部、好ましくは約10~60重量部の割合で用い、約100~200°C、好ましくは120~180°Cで約5~48時間程度加熱処理することによって行われる。ギ酸の添加割合がこれ以下では可塑化が行われず、一方ギ酸の添加量が多い程原料コストがかかり、再生処理後のギ酸やギ酸分解物の除去に時間がかかるが、再生ゴムの粘度は下がり、再生時間の短縮化が可能である。また、加熱処理は温度が高い程、処理時間が長い程、再生ゴムの粘度が低くなる傾向があるため、加熱温度を高くすれば再生時間を短かくすることができる。

【0009】この加熱処理は、耐酸性の密閉容器、例えば金属製または樹脂製の密閉容器、圧力釜、オートクレーブ等の200°C以下でギ酸が漏れることのない反応容器を用いて行われる。ギ酸処理されるスクラップゴムは、好ましくは約5mm程度以下に粉碎した方がギ酸のゴムへの浸透が速くなるため、再生時間の短縮化が可能となる。また、加えるギ酸の量が少ない場合には、上記濃度のギ酸水溶液として用いた方が均一にギ酸をスクラップゴムに接触させることができる。

【0010】密閉容器中でギ酸処理した後水洗、乾燥さ

せたスクラップゴムは、金属ロール間を通過させることにより、そのせん断力でも可塑化が行われる。ロール温度は、加硫ゴムの脆化温度以上であれば良く、ロール温度が低い程可塑化する迄の時間が短く、ロール温度が高い程可塑化し難いため、一般に0~80°C、好ましくは60°C以下に設定される。ここで用いられる金属ロールは、ロール内部を水で冷却可能なゴム混練に一般的に使用される2本ロール、3本ロール等であって、約0.01~2mm、好ましくは約0.05~0.2mmのロール間隙を有するものが一般に用いられる。このロール間隙が小さいもの程可塑化効果が高く、ロール通し回数を少なくすることができる。

【0011】このような金属間ロールを通すことにより、さらに可塑化が進み、シート状となって、最終的にロールに巻付いて未架橋新ゴムのように混練が可能となる。ロールに通す回数は多い程可塑化効果が高く、一般には約10~1000回程度行われる。ロール通し回数が少ない状態では、未架橋新ゴムに再生ゴムを混合する際、再生ゴムを細かく分散させるのに時間を要するため、通し回数は好ましくは約50回程度以上行われる。

【0012】このようにして再生された架橋シリコーンゴムのスクラップゴムは、未架橋シリコーンゴム(バージシリコーンゴム)100重量部当り約200重量部以下、好ましくは約100重量部以下の割合で、バージシリコーンゴムと混合して用いることができる。その混合は、インターミックス、ニーダー、バンバリーミキサ等の混練機またはオープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋はバージシリコーンゴム架橋用のバーオキサイド架橋剤などを添加した上で、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用い、一般には約150~200°Cで約3~30分間加圧加熱することによって行われる。

### 【0013】

【発明の効果】架橋したシリコーンゴムを元の材料にリサイクルするには架橋点を切断し、架橋前の元のシリコーンゴムに戻すことが理想的ではあるが、すべての架橋点を切断するには多大のエネルギーおよび労力を必要とする。

【0014】本発明方法では、再生後添加した再生剤であるギ酸が残留することなく、加工性、成形性、常態物性などに支障がない程度に、架橋点を一部切断することに特徴がある。再生剤として用いられたギ酸は、加熱処理後水洗、乾燥などによって容易に再生ゴムから除去することができ、再生ゴムを未架橋シリコーンゴムに配合しても元のゴム材料と組成上近いものとなり、リサイクルを可能とする。

【0015】本発明方法の好ましい態様にあっては、金属ロールによるせん断応力により架橋点がより容易に切断し、再生ゴムが可塑化するので、この再生ゴムを未架橋シリコーンゴムに添加した場合、再生ゴムの分散性が

良く、短時間で再生ゴムが未架橋シリコーンゴム中に分散するのが特徴である。

【0016】可塑化していない粉碎ゴムを未架橋シリコーンゴムに添加した場合には、それから架橋成形された成形品の成形面に粉碎ゴムの粒が確認され、きれいな成形面を形成し得ないが、本発明方法で得られた再生ゴムは可塑化しているため、未架橋シリコーンゴムに添加しても再生ゴムの分散性が良く、それから得られた成形体の成形面がきれいである。

10 【0017】さらに、再生したゴムを別の用途にリサイクルする場合には、製造工程で発生した架橋スクラップゴム排出量とその用途への再生ゴム使用量が一致しないと廃却量をゼロにはできないが、本発明方法では元のゴム材料と同じものに再生されるため、製造工程で発生した架橋スクラップゴムの廃却量をゼロにすることができる。

### 【0018】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0019】実施例1

20 シリコーンゴム(東芝シリコーン製品XE20-A6716)100部(重量、以下同じ)および2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルバーオキシ)ヘキサノール(信越化学製品C-8)1.5部を2本ロールで混練した後、180°C、4分間のプレス加硫を行って厚さ2mmのシートを作成し、これを架橋スクラップゴムとした。

【0020】この架橋スクラップゴムを、ロール間隙0.1mm、フロントロール回転数20rpm、バックロール回転数16rpm、ロール温度40°Cに調整した金属ロール(直径255mm、長さ500mm)に30回通して、粒径3mm程度以下の粉碎ゴムとした。この粉碎ゴム100gにギ酸10gおよび水190mlを加え、容量500mlの金属製密閉容器に入れて、150°Cで24時間加熱処理した後、水洗、120°C、30分間の乾燥を行った。

【0021】乾燥した粉碎ゴムを、上記調整金属ロールに60回通した後ロールに巻付け、さらに3分間切返しをしながら混練して、再生ゴムとした。この再生ゴムの可塑化のし易さを評価するため、上記調整金属ロールに粉碎ゴムを通して、シート状になる迄の回数をカウントした。可塑化しないゴムはシート状にならず、可塑化し易いゴム程シート状になる迄のロール通し回数が少ない。また、再生ゴムの可塑化の程度は、再生ゴムのレオメータ-ODR(180°C)の最低トルク値を測定することによっても評価された。

40 【0022】この再生ゴム40部をバージシリコーンゴム(XE20-A6716)100部および有機過酸化物(C-8)1.5部と共に2本ロールを通して混練した後、170°C、10分間のプレス加硫を行って厚さ2mmのシートを作成した後、230°C、5時間のオープン加硫(二次加硫)を行った。

【0023】この再生ゴムを含む加硫ゴムシートの常態物性(JIS K-6251、6253準拠)を測定すると共に、再生ゴ

ムの分散性として、加硫シート表面に100μm以上上の斑点が存在する程度を観察し、○：斑点なし、△：少し斑点がある、×：多数斑点がみられるの3段階で評価した。

#### 【0024】実施例2

実施例1において、ギ酸量を60g、水量を140mlにそれぞれ変更した。

#### 【0025】実施例3

実施例2において、加熱処理時間を175°C、15時間に変更した。

#### 【0026】実施例4

実施例3において、乾燥した粉碎ゴムをロールを通して通さずに再生ゴムとした。

#### 【0027】参考例

バージンシリコーンゴム(XE20-A6716)100部および有機過酸化物1.5部(C-8)を2本ロールを通して混練した後、実施例1と同様にして加硫ゴムシートを作成した。

#### 【0028】比較例1

実施例1において、架橋スクラップゴムを200回金属ロールを通して粉碎ゴムとした後、ギ酸処理する工程を経\*

\*ることなく、バージンシリコーンゴムおよび有機過酸化物を添加し、混練、プレス加硫および二次加硫を行った。

#### 【0029】比較例2

実施例1において、ギ酸処理に用いられるギ酸量を2gに、水量を98mlに変更し、ギ酸処理の加熱条件を175°C、15時間に変更した。

#### 【0030】比較例3

実施例1において、ギ酸を用いず水量を100mlに変更し、その加熱処理時間を175°C、15時間に変更した。

#### 【0031】比較例4

実施例1において、ギ酸処理の代りに酢酸60gおよび水140mlを用いた酢酸処理が150°Cで24時間行われた。

【0032】測定および評価結果は、次の表に示される。なお、比較例1～4では、200回金属ロールを通してシート状とはならず、またシート状とならないためレオメーターODR(180°C)の最低トルク値の測定はできなかった。

表

測定・評価項目	実施例				参考 例	比較例			
	1	2	3	4		1	2	3	4
シート状になる迄のロール通し回数 (回)	60	20	15	なし	1	-	-	-	-
ODR最低トルク (Kgf·cm)	30	11	6	60	6	-	-	-	-
常態物性									
硬度 (JIS A)	65	65	64	67	69	69	67	68	68
引張強さ (MPa)	5.1	5.5	5.2	4.7	5.8	3.8	4.2	4.1	4.2
伸び (%)	160	160	170	160	180	100	120	110	110
再生ゴムの分散性	○	○	○	△	○	×	×	×	×

**PAT-NO:** JP02003306576A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003306576 A  
**TITLE:** PROCESS FOR RECYCLING SCRAP SILICONE RUBBER  
**PUBN-DATE:** October 31, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TORA, TOSHIHIRO	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
NOK CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2002114148

**APPL-DATE:** April 17, 2002

**INT-CL (IPC):** C08J011/26 , C08L083/04

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for recycling a scrap silicone rubber which can be mixed with a non-crosslinked new rubber and recycled, wherein the scrap rubber of a crosslinked silicone rubber can be plasticized by cutting its peroxide crosslinking point, etc., through an easy treatment process.

**SOLUTION:** The scrap rubber of the crosslinked

silicone rubber is heat- treated at 100-200°C in the presence of 5-100 pts.wt. formic acid per 100 pts.wt. scrap rubber, preferably passed between metal rolls at a roll temperature of 0-80°C and plasticized by a shear force to recycle the scrap silicone rubber.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO